

КВАНТОВО-МЕХАНІЧНІ РОЗРАХУНКИ ЗАРЯДОВОГО СТАНУ АТОМІВ У МОНОКРИСТАЛАХ $Cd_2P_3Cl(Br,I)$

В.М. ЖИХАРЕВ, І.Д. СЕЙКОВСЬКИЙ

Фізичний факультет, Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54,

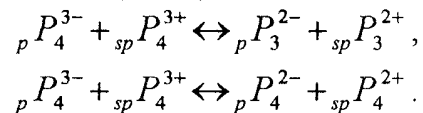
Ужгород, 88000, Україна

Побудовані кластерні моделі ідеальних та дефектних монокристалів сполук $Cd_2P_3\Gamma$, де $\Gamma = Cl, Br, I$. На базі розширеного методу Хюккеля теоретично досліджено розподіл електронної заселеності на атомах та зміну зарядового стану атомів фосфору при заміні галогену у цих сполуках. З енергетичної точки зору розглянуто можливість утворення вакансій атомів фосфору та місця їх розташування в кристалічній ґратці. Виявлено, що розрахунки як ідеальних, так і дефектних кристалів, не дають позитивну валентність атомів фосфору і не підтверджують двоханіонну-двохкатионну модель їх зарядового стану в цих сполуках. Найбільше погоджується з даними розрахунків іонна формула $Cd_2^{2+}P_3^{1-}\Gamma^{1-}$.

Відомо ряд робіт, присвячених вивченню потрійної системи $Cd_2P_3\Gamma$, де $\Gamma = Cl, Br, J$ [1-4]. Спостережувані зміни в ряду $Cl - Br - J$ пояснюються виходячи з допущення про вплив дативного зв'язку $Cd-(Cl, Br, J)$, що утворюється в сполуці, і появленням вторинної періодичності у фосфоровмісних сполуках, а також різною хімічною природою атомів, які замінюють один одного. Ширина забороненої зони цих кристалів при заміні $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ відповідно дорівнює 1,85 еВ, 1,78 еВ і 1,72 еВ, а питомий опір – 3700, 1000 і 1400 Ом·м. Ці результати збігаються з даними [5] за виключенням сполуки Cd_2P_3I , де, наприклад, ρ становить $1 \cdot 10^5$ Ом·м.

Детальні електрофізичні дослідження монокристалів Cd_2P_3Br і Cd_2P_3J проведені в роботі [6]. В низькотемпературній області (80-200 К) провідність $\sigma(T)$ пропорційна температурі T , причому температурний інтервал такої залежності розширюється в область більш високих температур при збільшенні частоти ω вимірювального поля. Також, провідність зростає по закону $\sigma(\omega) \sim \omega^k$, де показник степеня $k \approx 0,9$ і, на думку авторів, свідчить про перескоки носіїв заряду між локалізованими станами – провідність може здійс-

нюватись шляхом надбар'єрних стрибків поляронів між власними дефектами (так званими парними дефектами змінної валентності – ПЗВ [8, гл.3]) spP_4^{2+} і pP_4^{2-} , а також біполяронів між pP_3^{2-} і spP_3^{2+} . Тут енергії активації 0,5-0,6 еВ. Утворення цих пар дефектів енергетично найбільш вигідним має бути в реакціях [6]:



Дефект pP_3^{2-} можна ототожити із дефектом типу D^+ в халькогенідних стеклах, а spP_3^{2+} із D^- [8]. В області середніх температур (180-250 К) виявлена залежність енергії активації від частоти: для монокристалів Cd_2P_3Br вона зменшується від 0,16 еВ до 0,10 еВ, а для Cd_2P_3I – від 0,33 еВ до 0,10 еВ, при зміні ω від 30 Гц до $9 \cdot 10^4$ Гц. Такий характер зміни відповідає компенсаційному ефекту і пояснюється авторами [6], виходячи з моделі поляронів малого радіуса. При більших температурах енергія активації провідності не залежить від частоти, тут має місце термічна іонізація акцепторів, величина $E_a = 0,7-1,1$ еВ і суттєво залежить від умов одержання монокристалів. З іншого боку, незначна різниця між величинами E_a в кристалах Cd_2P_3I і

Cd_2P_3Br дає можливість авторам [6] вважати, що в обох кристалах локальні стани в забороненій зоні з енергією $\sim 0,7$ eV обумовлені порушенням координації атомів фосфору.

Можна припустити, що складність і деяка невизначеність електрофізичних властивостей цих сполук обумовлена наявністю різного роду дефектів:

1) дефектів упаковки в чистих стехіометричних кристалах. У книзі [7] з посиланням на літературні джерела відзначається, що валентна електронна концентрація для монокристалів $Cd_2P_3Cl(Br, J)$ дорівнює 4,333, тому їх потрібно віднести до дефектних сполук – на кожні 12 атомів приходить одна вакансія \square і формули цих сполук потрібно писати $A_4^{II}B_6^V\square C_2^{VII}$. Так як кожна елементарна комірка кристалу вміщує 4 формульні одиниці [1,5], в такій комірці міститься по дві вакансії. Отже, кристалічна ґратка цих сполук має сильно виражену дефектну структуру.

2) утворенням парних дефектів змінної валентності. Визначальним структурним мотивом в досліджуваних речовинах є CdP_2 [4], тому використовуючи дані кристалохімічних досліджень різних зарядових станів іонів фосфору в тетрагональних дифосфідах ZnP_2 і CdP_2 [9], можна представити сполуки $Cd_2P_3Cl(Br, J)$ як двоокатіонні-двоханіонні $Cd_2^{2+}P_3^{3+}P_2^{3-}T^{1-}$.

Наявність цих специфічних дефектів (вакансій і ПЗВ) і можливість різного зарядового стану атомів фосфору в сполуці якраз і проявляються на характері електропровідності кристалів. У роботі [10] при дослідженні ізоструктурних сполук $Cd_2As_3\Gamma$ ($\Gamma = Cl, Br, J$) також вказується на можливість локалізації різного заряду на атомах миш'яку.

В той же час по даним [5] іонна формула сполук даного типу може бути представлена і в такому виді: $Cd_2^{2+}P_3^{1-}T^{1-}$ – тобто фосфор має ступінь окислення -1 . Аргументом проти неї є мала імовірність ступеня окислення для фосфору (-1), оскільки інших сполук з таким ступенем окислення фосфору, крім даних по ZnP_2 і CdP_2 [11], немає, тоді як ступені окислення в двокатіонній-двоханіонній моделі є звичні для сполук фосфору [12,13,14].

По значенням показника заломлення n_∞ і діелектричної проникності зроблена оцінка електронної R_∞ , повної (молярної) P та іонної ($P-R_\infty$) складових поляризованості цих сполук. R_∞ складає від 62 % до 70 % від повної, збільшуючись в ряду $J \rightarrow Br \rightarrow Cl$. Це вказує на те, що кристали $Cd_2P_3J(Br, Cl)$ є іонно-ковалентними, з переважаючим ковалентним механізмом хімічного зв'язку [ці дані власних досліджень передав авторам цієї публікації співробітник інженерно-технічного факультету УжНУ Козусенок О.В.].

Таким чином, з огляду літератури слідує, що кристали $Cd_2P_3Cl(Br, J)$ ще далеко не вивчені. Зокрема, недостатньо вивчена дисперсія показника заломлення та його точне значення в видимій області спектру, електрофізичні властивості потребують більш детальних досліджень. Тому виникає питання про природу валентної зони та зони провідності в цих кристалах, вплив дефектності на оптичні та електричні параметри, природу енергетичних рівнів в забороненій зоні. Немає чіткого уявлення про механізм утворення або навіть існування парних дефектів змінної валентності (ПЗВ), та про зарядовий стан атомів фосфору в цих сполуках. Тому була поставлена задача теоретично дослідити, шляхом розрахунків напівемпіричним методом МО ЛКАО, розподіл електронної заселеності на атомах та прослідкувати зміну зарядового стану атомів фосфору при заміні галогену в ряду $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$; вплив структурних дефектів, зокрема вакансій атомів фосфору; по можливості відповісти на питання, які саме атоми фосфору здатні створити такі вакансії.

1. Кластерні моделі та параметризація розширеного методу Хюккеля

При розрахунках нами використовувався напівемпіричний розширений метод Хюккеля (РМХ), параметрами якого є квантові числа, експоненти і потенціали іонізації валентних орбіталей та просторові координати атомів [15,16]. Діагональні елементи H_{ii} матриці гамільтоніана H апроксимуються валентними потенціалами іонізації I_v , тобто $H_{ii} = -I_i$, а недіаго-

нальні елементи обчислюються по формулах виду $H_{ij} = f(S_{ij}) \cdot f(I_i, I_j)$.

Потенціали іонізації валентних електронів знаходились із експериментальних спектрів атомів і іонів і приведені, наприклад, в роботах [17-19]. Нами для розрахунків використовувалися параметри атомів, які приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Атом (валентні орбіталі)	Експоненти валентних <i>s</i> - і <i>p</i> -орбіталей		Валентні потенціали іонізації I_v , eВ	
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>p</i>
Cd (5s)	1,090	-	8,990	-
P (3s3p)	1,881	1,629	18,775	10,118
Cl (3s3p)	2,356	2,037	25,270	13,690
Br (4s4p)	2,638	2,257	24,013	12,350
I (5s5p)	2,310	1,640	20,61	10,45

Для обчислення H_{ij} використовувалась формула середнього арифметичного

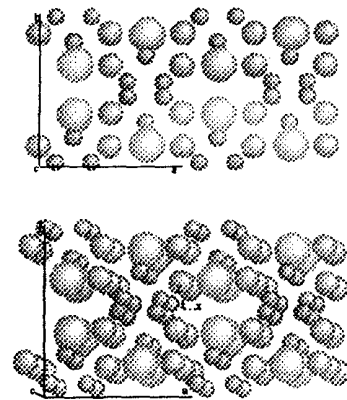
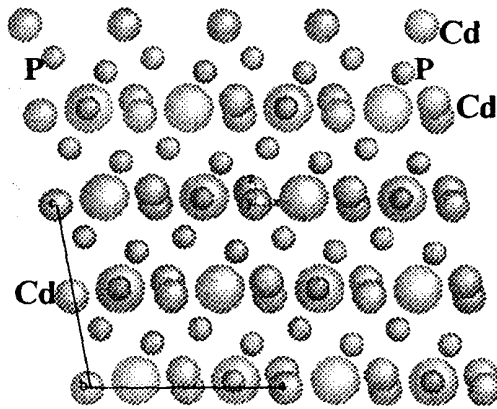


Рис. 1. Кластер Cl₂₁₂ кристалу Cd₂P₃Cl (чотири комірки) в проєкціях на кристалографічні площини *ac* (XZ), і *ab* (XY) – комірка кристалу трансльована один раз по напрямках *a* (Y) і *c* (Z) ($a=2, b=1, c=2$).

$H_{ij}=k \cdot S_{ij} \cdot (I_i+I_j)/2$, де S_{ij} – інтеграли перекриття двох взаємодіючих атомів. Ми знайшли, що $k=1.8$. Це обумовлено значною відмінністю атомів розглядуваних сполук і кращим узгодженням з експериментом розрахованих параметрів молекул (в які входили атоми Cd, P, I, Cl, Br).

Монокристали Cd₂P₃Cl(Br, I) моделювалися фрагментами (кластерами) у декілька елементарних кристалічних комірок. Координати атомів, що входять у кластери, розраховувались по даним [1] (табл. 2) з використанням правил трансляції, обумовлених елементами симетрії просторової групи *Cc* (клас *m*) цих монокристалів. Кількість атомів в одній комірці – 24. Деякі з кластерів, у проєкціях на координатні площини, представлені на рис. 1 на прикладі кристалу Cd₂P₃Cl.

Таблиця 2

Координати атомів (в параметрах ґратки) сполук Cd₂P₃Cl(Br, I) [1]

Парам. комірки та кут	Cd ₂ P ₃ Cl: $a=0,7969$ нм; $b=0,8984$ нм; $c=0,7554$ нм; $\alpha=\gamma=90^\circ$; $\beta=100,8^\circ$			Cd ₂ P ₃ Br: $a=0,8077$ нм; $b=0,9088$ нм; $c=0,7534$ нм; $\alpha=\gamma=90^\circ$; $\beta=100,3^\circ$			Cd ₂ P ₃ I: $a=0,8243$ нм; $b=0,9334$ нм; $c=0,7516$ нм; $\alpha=\gamma=90^\circ$; $\beta=99,8^\circ$		
	<i>a</i> (x)	<i>b</i> (y)	<i>c</i> (z)	<i>a</i> (x)	<i>b</i> (y)	<i>c</i> (z)	<i>a</i> (x)	<i>b</i> (y)	<i>c</i> (z)
Cd(1)	0,0	0,149(2)	0,0	0,0	0,147(2)	0,0	0,0	0,141(2)	0,0
Cd(2)	0,494(3)	0,144(2)	0,080(3)	0,504(2)	0,147(2)	0,08(2)	0,500(3)	0,145(3)	0,069(3)
P(1)	0,116(3)	0,046(6)	0,318(5)	0,130(6)	0,038(3)	0,315(9)	0,147(9)	0,043(5)	0,324(7)
P(2)	-0,258(9)	0,296(3)	0,038(6)	-0,25(1)	0,292(3)	0,005(6)	-0,258(9)	0,290(5)	0,04(1)
P(3)	0,366(5)	0,045(4)	-0,24(1)	0,378(7)	0,040(3)	-0,21(1)	0,388(6)	0,044(3)	-0,239(4)
Cl, Br, I	0,253(5)	0,345(9)	0,004(3)	0,249(4)	0,374(2)	0,07(4)	0,240(1)	0,374(4)	0,060(1)

2. Квантово-механічні розрахунки енергетичних рівнів і зарядового стану атомів кластера

Розширений метод Хюккеля дозволяє досить точно відтворювати відносний порядок розташування енергетичних рів-

нів і будову МО молекул із слабкою поляризацією зв'язків. Це робить РМХ добрим засобом якісного аналізу структурних ефектів, який ґрунтується на вивченні МО молекул (кластерів), їх реакції на геометричне спотворення і введення замінників [20]; він правильно описує розподіл електронної густини в молекулярній системі, що дозволяє застосовувати його для визначення зарядів атомів і дипольних моментів молекул [21].

Результати розрахунку енергетичного електронного спектру деяких кластерів представлені на рис.2. З аналізу енергетичних рівнів можна виділити ряд закономірностей. Так в області вище приблизно -13 еВ в результаті перекриття *p*-орбіталей атомів фосфору і *p*-орбіталей атомів галогену утворюється енергетична зона. “Дно” цієї зони піднімається при заміщенні галогену $J \rightarrow Br \rightarrow Cl$. Для Cd_2P_3Br в області

12,4-13 еВ за рахунок перекриття *p*-орбіталей *Br* і *sp*-гібридизованої орбіталі фосфору *P* також спостерігається ряд енергетичних рівнів, що створюють енергетичну зону, але вона зливається з верхньою. Для Cd_2P_3Cl утворюється окремо розташована зона в області 13,5-14,5 еВ і утворена тільки *p*-орбіталями хлору *Cl*. Для Cd_2P_3I , крім перекриття *p*-орбіталей фосфору, перекриття *p*-орбіталей фосфору і йоду також дуже сильне, що створює широку зону від -14 еВ до -6 еВ. Більш низькі рівні (16-20 еВ) в цьому кластері утворені перекриттям *p*-орбіталей йоду з *sp*-гібридизованими орбіталями фосфору, а також *s*-орбіталями фосфору і йоду. У випадку Cd_2P_3Br і Cd_2P_3Cl вплив галогену на енергетичний спектр електронів несуттєвий і спостережувані енергетичні рівні цієї зони утворені, в основному, *s*-орбіталями фосфору.

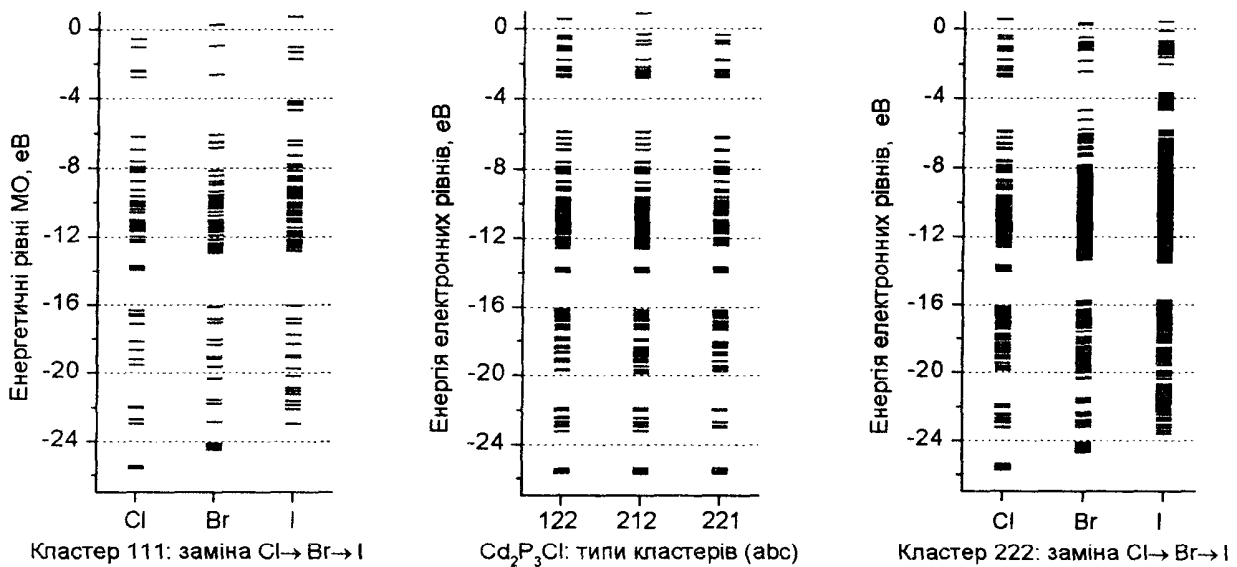


Рис. 2. Електронні енергетичні спектри кластерів кристалів $Cd_2P_3Cl(Br,I)$:

кластер 111, об'ємом в одну елементарну комірку (24 атоми, 72 орбіталі); 122 – кластер Cl_{122} кристалу Cd_2P_3Cl , об'ємом у 4 комірки, після однократної трансляції по напрямках *b* і *c* (аналогічно 212 і 221; 96 атомів, 288 орбіталей); $(Cl,Br,I)_{222}$ – кластер 222 кристалу Cd_2P_3I , об'ємом у 8 комірок, після однократної трансляції по всіх трьох напрямках *a*, *b* і *c* (192 атоми, 576 орбіталей).

Верхні зайняті енергетичні рівні для $Cd_2P_3J(Br,Cl)$ відповідно дорівнюють 7,55 еВ, 9,15 еВ, 9,2 еВ. Ці енергії попадають в зону, створену перекриттям *p*-орбіталей фосфору. Отже, що валентна зона монокристалів $Cd_2P_3J(Br,Cl)$ утворюється, в основному, в результаті перекриття *p*-орбіталей фосфору.

Виходячи з даних про ширину забороненої зони ($E_g \approx 1,8-2,0$ еВ), а також наших розрахунків, можна зробити висновок про те, що зона провідності утворюється перекриттям *p*-орбіталей галогену з *p*- і *sp*-гібридизованими орбіталями атомів фосфору, а також *s*-орбіталями *Cd*.

Результати розрахунку зарядових станів атомів, що утворюють розглянуті кластери ідеальних монокристалів $Cd_2P_3J(Br,Cl)$, вказують на те, що для деяких атомів фосфору заряд становить менше $\pm 0,1e$ і можна допустити їх нейтральність (рис.3 і табл.3). Повна атомна заселеність зв'язків, що характеризує "міцність" взаємодії між двома атомами, найбільш висока для атомів у такому зарядовому стані. Тобто в сполуках $Cd_2P_3I(Br,Cl)$ проявляється ковалентний зв'язок між деякими атомами фосфору. Інші атоми фос-

фору мають зарядові стани від $-2e$ до $-1e$ і зв'язані з атомами галогену і кадмію по іонному механізму, а деякі, як і в попередньому випадку, по ковалентному. Кадмій в усіх випадках взаємодіє по дативному механізму. Ці результати підтверджують висновки зроблені на підставі експериментальних даних про те, що сполуки $Cd_2P_3J(Br,Cl)$ в основному є іонно-ковалентними речовинами, а також те, що атом фосфору в них має різні зарядові стани.

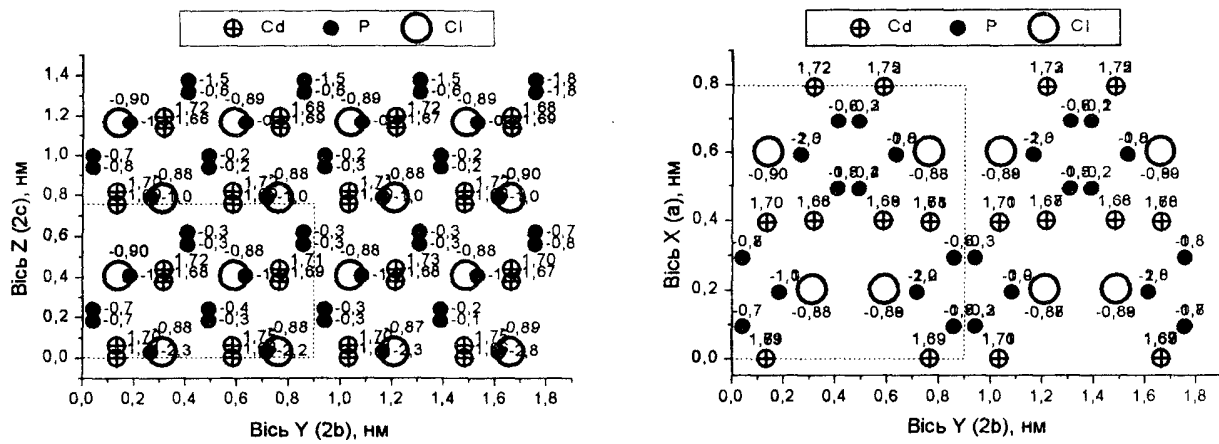


Рис.3. Розташування атомів в кластері Cl_{122} у проекції на координатні площини ZY і XY , пунктиром обведено межі елементарної комірки; біля кожного атома позначено його заряд.

Таблиця 3

Таблиця порівняння зарядів Q (в долях заряду електрона e) атомів в кластерах X_{122} ($a=1, b=2, c=2$). X, Y, Z – декартові координати атомів.

Іонні радіуси, нм:		$R(P^{3+}) = 0,044; R(P^0) = 0,106; R(P^{-3}) = 0,212$			$R(Cd^{2+}) = 0,097$			$R(Cl^{1-}) = 0,181; R(Br^{1-}) = 0,196; R(I^{1-}) = 0,220$				
Атом	Q, e	Cd_2P_3Cl			Cd_2P_3Br			Cd_2P_3I				
		$X, нм$	$Y, нм$	$Z, нм$	Q, e	$X, нм$	$Y, нм$	$Z, нм$	Q, e	$X, нм$	$Y, нм$	$Z, нм$
P	-1.656	0,591	0,266	0,029	-2.092	0,606	0,265	0,004	-1.908	0,612	0,271	0,030
P	-1.680	0,193	0,715	0,029	-1.920	0,202	0,720	0,004	-1.901	0,199	0,737	0,030
P	-1.682	0,591	1,164	0,029	-2.125	0,606	1,174	0,004	-1.920	0,612	1,204	0,030
P	-1.854	0,193	1,614	0,029	-1.680	0,202	1,629	0,004	-1.782	0,199	1,671	0,030
P	+0.167	0,690	0,409	0,196	-0.149	0,709	0,418	0,218	-0.879	0,732	0,426	0,196
P	+0.101	0,292	0,858	0,196	-0.109	0,305	0,872	0,218	-0.821	0,320	0,892	0,196
P	+0.171	0,690	1,307	0,196	-0.196	0,709	1,327	0,218	-0.881	0,732	1,359	0,196
P	-1.814	0,292	1,756	0,196	-1.787	0,305	1,781	0,218	-1.047	0,320	1,826	0,196
P	-1.737	0,092	0,041	0,240	-1.601	0,105	0,035	0,237	-1.853	0,121	0,040	0,244
P	-0.073	0,491	0,491	0,240	+0.150	0,509	0,489	0,237	-0.804	0,533	0,507	0,244
P	-0.051	0,092	0,940	0,240	+0.066	0,105	0,943	0,237	-0.786	0,121	0,974	0,244
P	-0.094	0,491	1,389	0,240	+0.085	0,509	1,398	0,237	-0.737	0,533	1,440	0,244
P	-0.804	0,193	0,183	0,406	-0.645	0,202	0,189	0,380	-0.771	0,199	0,196	0,406
P	-0.828	0,591	0,632	0,406	-0.975	0,606	0,643	0,380	-0.973	0,612	0,663	0,406
P	-0.867	0,193	1,082	0,406	-0.856	0,202	1,098	0,380	-0.964	0,199	1,129	0,406
P	-0.858	0,591	1,531	0,406	-0.976	0,606	1,552	0,380	-0.981	0,612	1,596	0,406
P	-1.818	0,292	0,040	0,574	-1.941	0,305	0,036	0,595	-1.183	0,320	0,041	0,572
P	-0.068	0,690	0,490	0,574	-0.211	0,709	0,491	0,595	-0.948	0,732	0,508	0,572

P	-0.167	0,292	0,939	0,574	-0.186	0,305	0,945	0,595	-0.772	0,320	0,974	0,572
P	-0.121	0,690	1,388	0,574	-0.243	0,709	1,400	0,595	-0.923	0,732	1,441	0,572
P	-0.153	0,491	0,408	0,618	+0.068	0,509	0,420	0,614	-0.778	0,533	0,427	0,619
P	-0.177	0,092	0,857	0,618	-0.032	0,105	0,874	0,614	-0.710	0,121	0,893	0,619
P	-0.202	0,491	1,306	0,618	+0.033	0,509	1,329	0,614	-0.716	0,533	1,360	0,619
P	-1.797	0,092	1,755	0,618	-1.661	0,105	1,783	0,614	-1.835	0,121	1,827	0,619
P	-0.851	0,591	0,266	0,784	-0.942	0,606	0,265	0,757	-0.978	0,612	0,271	0,782
P	-0.868	0,193	0,715	0,784	-0.847	0,202	0,720	0,757	-0.961	0,199	0,737	0,782
P	-0.902	0,591	1,164	0,784	-0.965	0,606	1,174	0,757	-0.959	0,612	1,204	0,782
P	-0.814	0,193	1,614	0,784	-0.658	0,202	1,629	0,757	-0.773	0,199	1,671	0,782
P	-0.037	0,690	0,409	0,952	-0.415	0,709	0,418	0,972	-0.938	0,732	0,426	0,948
P	-0.087	0,292	0,858	0,952	-0.287	0,305	0,872	0,972	-0.761	0,320	0,892	0,948
P	-0.082	0,690	1,307	0,952	-0.410	0,709	1,327	0,972	-1.005	0,732	1,359	0,948
P	-1.815	0,292	1,756	0,952	-1.942	0,305	1,781	0,972	-1.202	0,320	1,826	0,948
P	-1.798	0,092	0,041	0,996	-1.664	0,105	0,035	0,991	-1.746	0,121	0,040	0,995
P	-0.143	0,491	0,491	0,996	-0.205	0,509	0,489	0,991	-0.649	0,533	0,507	0,995

P	-0.191	0,491	1,389	0,996	-0.205	0,509	1,398	0,991	-0.773	0,533	1,440	0,995
P	-0.842	0,193	0,183	1,162	-0.699	0,202	0,189	1,134	-0.773	0,199	0,196	1,157
P	-0.925	0,591	0,632	1,162	-0.972	0,606	0,643	1,134	-1.007	0,612	0,663	1,157
P	-0.901	0,193	1,082	1,162	-0.823	0,202	1,098	1,134	-0.953	0,199	1,129	1,157
P	-0.921	0,591	1,531	1,162	-0.956	0,606	1,552	1,134	-1.006	0,612	1,596	1,157
P	-1.977	0,292	0,040	1,330	-2.126	0,305	0,036	1,349	-1.280	0,320	0,041	1,324
P	-0.609	0,690	0,490	1,330	-0.391	0,709	0,491	1,349	-1.005	0,732	0,508	1,324
P	-0.425	0,292	0,939	1,330	-0.353	0,305	0,945	1,349	-0.857	0,320	0,974	1,324
P	-0.437	0,690	1,388	1,330	-0.398	0,709	1,400	1,349	-0.984	0,732	1,441	1,324
P	-1.704	0,491	0,408	1,373	-1.191	0,509	0,420	1,367	-1.868	0,533	0,427	1,371
P	-1.532	0,092	0,857	1,373	-1.204	0,105	0,874	1,367	-1.694	0,121	0,893	1,371
P	-1.553	0,491	1,306	1,373	-1.195	0,509	1,329	1,367	-1.749	0,533	1,360	1,371
P	-2.772	0,092	1,755	1,373	-2.773	0,105	1,783	1,367	-2.765	0,121	1,827	1,371
P	Q_{cp} = -0,841				Q_{cp} = -0,849				Q_{cp} = -1,127			
Cd	+1.733	0,000	0,134	0,000	+1.716	0,000	0,134	0,000	+1.603	0,000	0,132	0,000
Cd	+1.696	0,398	0,583	0,000	+1.683	0,404	0,588	0,000	+1.627	0,412	0,598	0,000
Cd	+1.717	0,000	1,032	0,000	+1.700	0,000	1,042	0,000	+1.596	0,000	1,065	0,000
Cd	+1.690	0,398	1,481	0,000	+1.677	0,404	1,497	0,000	+1.624	0,412	1,532	0,000
Cd	+1.704	0,394	0,129	0,060	+1.689	0,407	0,134	0,060	+1.611	0,412	0,135	0,052
Cd	+1.739	0,792	0,579	0,060	+1.713	0,003	0,588	0,060	+1.622	0,000	0,602	0,052
Cd	+1.703	0,394	1,028	0,060	+1.686	0,407	1,042	0,060	+1.654	0,412	1,069	0,052
Cd	+1.740	0,792	1,477	0,060	+1.713	0,003	1,497	0,060	+1.617	0,000	1,535	0,052
Cd	+1.708	0,398	0,315	0,378	+1.691	0,404	0,321	0,377	+1.682	0,412	0,335	0,376
Cd	+1.717	0,000	0,765	0,378	+1.705	0,000	0,775	0,377	+1.668	0,000	0,802	0,376
Cd	+1.712	0,398	1,214	0,378	+1.697	0,404	1,230	0,377	+1.686	0,412	1,268	0,376
Cd	+1.691	0,000	1,663	0,378	+1.659	0,000	1,684	0,377	+1.631	0,000	1,735	0,376
Cd	+1.719	0,792	0,320	0,438	+1.711	0,003	0,321	0,437	+1.647	0,000	0,331	0,428
Cd	+1.712	0,394	0,769	0,438	+1.696	0,407	0,775	0,437	+1.702	0,412	0,798	0,428
Cd	+1.718	0,792	1,218	0,438	+1.722	0,003	1,230	0,437	+1.654	0,000	1,265	0,428
Cd	+1.685	0,394	1,667	0,438	+1.672	0,407	1,684	0,437	+1.639	0,412	1,731	0,428
Cd	+1.691	0,000	0,134	0,755	+1.660	0,000	0,134	0,753	+1.630	0,000	0,132	0,752
Cd	+1.713	0,398	0,583	0,755	+1.697	0,404	0,588	0,753	+1.687	0,412	0,598	0,752
Cd	+1.719	0,000	1,032	0,755	+1.706	0,000	1,042	0,753	+1.668	0,000	1,065	0,752
Cd	+1.709	0,398	1,481	0,755	+1.691	0,404	1,497	0,753	+1.683	0,412	1,532	0,752
Cd	+1.684	0,394	0,129	0,816	+1.671	0,407	0,134	0,814	+1.641	0,412	0,135	0,803
Cd	+1.719	0,792	0,579	0,816	+1.719	0,003	0,588	0,814	+1.655	0,000	0,602	0,803
Cd	+1.712	0,394	1,028	0,816	+1.696	0,407	1,042	0,814	+1.703	0,412	1,069	0,803
Cd	+1.718	0,792	1,477	0,816	+1.709	0,003	1,497	0,814	+1.646	0,000	1,535	0,803
Cd	+1.694	0,398	0,315	1,133	+1.675	0,404	0,321	1,130	+1.668	0,412	0,335	1,127
Cd	+1.711	0,000	0,765	1,133	+1.692	0,000	0,775	1,130	+1.659	0,000	0,802	1,127
Cd	+1.699	0,398	1,214	1,133	+1.682	0,404	1,230	1,130	+1.671	0,412	1,268	1,127
Cd	+1.696	0,000	1,663	1,133	+1.658	0,000	1,684	1,130	+1.626	0,000	1,735	1,127
Cd	+1.715	0,792	0,320	1,194	+1.728	0,003	0,321	1,190	+1.641	0,000	0,331	1,179
Cd	+1.695	0,394	0,769	1,194	+1.681	0,407	0,775	1,190	+1.689	0,412	0,798	1,179

Cd	+1.716	0,792	1,218	1,194	+1.722	0,003	1,230	1,190	+1.641	0,000	1,265	1,179
Cd	+1.664	0,394	1,667	1,194	+1.658	0,407	1,684	1,190	+1.649	0,412	1,731	1,179
Cd	Q_{ср}=+1,707				Q_{ср}=+1,693				Q_{ср}=+1,651			
Cl,Br,I	-0.879	0,202	0,310	0,003	-0.754	0,201	0,340	0,053	-0.143	0,198	0,349	0,045
Cl,Br,I	-0.884	0,600	0,759	0,003	-0.890	0,605	0,794	0,053	-0.495	0,610	0,816	0,045
Cl,Br,I	-0.880	0,202	1,208	0,003	-0.760	0,201	1,249	0,053	-0.192	0,198	1,282	0,045
Cl,Br,I	-0.904	0,600	1,658	0,003	-0.929	0,605	1,703	0,053	+0.123	0,610	1,749	0,045
Cl,Br,I	-0.899	0,600	0,139	0,381	-0.921	0,605	0,115	0,429	+0.175	0,610	0,118	0,421
Cl,Br,I	-0.889	0,202	0,588	0,381	-0.769	0,201	0,569	0,429	+0.008	0,198	0,584	0,421
Cl,Br,I	-0.887	0,600	1,038	0,381	-0.892	0,605	1,023	0,429	+0.164	0,610	1,051	0,421
Cl,Br,I	-0.896	0,202	1,487	0,381	-0.765	0,201	1,478	0,429	+0.171	0,198	1,518	0,421
Cl,Br,I	-0.896	0,202	0,310	0,758	-0.767	0,201	0,340	0,806	+0.387	0,198	0,349	0,797
Cl,Br,I	-0.888	0,600	0,759	0,758	-0.895	0,605	0,794	0,806	+0.404	0,610	0,816	0,797
Cl,Br,I	-0.891	0,202	1,208	0,758	-0.772	0,201	1,249	0,806	+0.368	0,198	1,282	0,797
Cl,Br,I	-0.902	0,600	1,658	0,758	-0.924	0,605	1,703	0,806	+0.176	0,610	1,749	0,797
Cl,Br,I	-0.905	0,600	0,139	1,136	-0.931	0,605	0,115	1,183	+0.168	0,610	0,118	1,173
Cl,Br,I	-0.896	0,202	0,588	1,136	-0.789	0,201	0,569	1,183	+0.080	0,198	0,584	1,173
Cl,Br,I	-0.892	0,600	1,038	1,136	-0.900	0,605	1,023	1,183	-0.110	0,610	1,051	1,173
Cl,Br,I	-0.900	0,202	1,487	1,136	-0.785	0,201	1,478	1,183	-0.005	0,198	1,518	1,173
	Q_{ср}(Cl)=-0,893				Q_{ср}(Br)=-0,840				Q_{ср}(I)=+0,080			

Такі ж дані, які приведені в таблиці 3, нами одержані і для кластерів X₂₂₂, тобто для кластеру, що містив 8 елементарних комірок. Тут в зарядовому стані атомів, насамперед фосфору, при заміні галогену спостерігаються в деякій мірі суттєві зміни.

По-перше, якщо атоми Cl мають середній заряд в кластері -0,88e (змінюється в інтервалі приблизно 0,85-0,90e), а атоми Br Q_{ср}=-0,83e (заряд приблизно 0,75-0,9e), то атоми йоду мають середній заряд +0,05e і він змінюється від -0,4e до +0,4e, тобто тут спостерігається суттєва зміна зарядового стану як атомів самого галогену, так і атомів фосфору. Що стосується атомів кадмію, то їхній середній і індивідуальний заряд при заміні галогену змінюється дуже слабо (Cl: Q(Cd)=+1,70e, Br: Q(Cd)=+1,68e, I: Q(Cd)=+1,66e), є однорідним по всьому кристалу і вони чітко проявляють свій практично двохвалентний стан.

По-друге, заряд атомів фосфору залежить від того, де вони розташовані: в основному ця зміна стосується різних кристалографічних шарів кристалу (середні значення Q(P) по кластерах такі: для Cl₂₂₂ - 0,840e, для Br₂₂₂ - 0,845e, для I₂₂₂ - -1,125e).

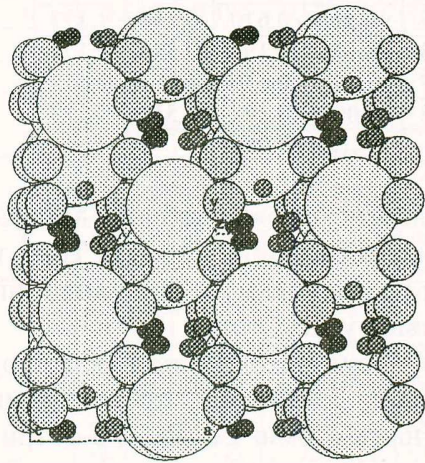
Таким чином ми виявили, що атоми йоду в сполуці Cd₂P₃I суттєво, навіть нетрадиційно, змінюють свою валентність, незважаючи на те, що йод знаходиться в

тому ж валентному ряду таблиці Менделєєва, що і атоми хлору і бром. Тому в подальших розрахунках ми приділили цій сполуці більшу увагу.

Якщо побудувати кристал (кластер) з врахуванням класичних представлень про валентність атомів Cd, P, I і з дотриманням розмірів радіусів відповідних їх іонів (у нм: R(Cd²⁺)=0,097, R(P³⁺)=0,044, R(I⁻)=0,220), то ми отримаємо зображення кластера, представленого на рис.4а. Бачимо, що в такій моделі атоми фосфору виявляються дуже малими і, якщо дивитися в певному кристалографічному напрямку, частина їх групується в еліпсоподібних пустотах, утворених великими іонами кадмію і йоду, тоді як інші P розташовані в майже одному шарі з атомами йоду і кадмію.

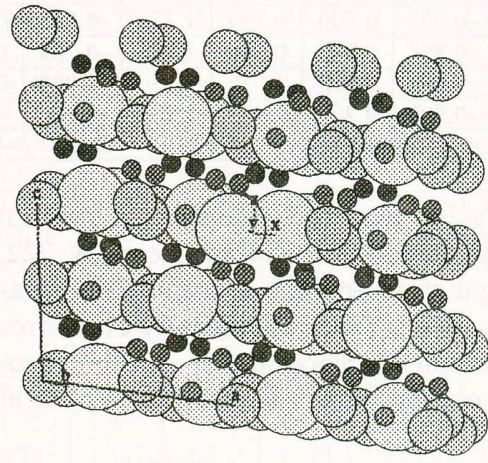
Більш детальний аналіз електронної заселеності атомів кластера монокристалу Cd₂P₃I показує, що іони фосфору, які розташовані в шарі з атомами йоду і кадмію (між цими атомами), в основному мають заряд приблизно рівний -1e, а ті, що знаходяться між шарами цих атомів, мають заряд від -0,7e до -0,8e (середнє значення ≈ -0,75e). Таким чином, утворюється періодична зарядова структура іонів фосфору, але від'ємного заряду. В цій сполуці, на кластерних моделях ідеальних кристалів, ми не отримали нульового або додатного зарядового стану атомів фосфору, як пропонується в ряді наукових публікацій,

розглянутих у вступній частині статті. Наявність дефектів упаковки, спонукала нас змодельювати кластер з реальними дефектами (вакансіями), і можливо таким чином створити ситуацію більш сильної флуктуації зарядового стану іонів фосфору. З цією метою необхідно було дослідити, які саме атоми Р можуть утворювати такі вакансії. Елементарна комірка повинна містити дві такі вакансії (див. огляд літератури), які повторюються згідно елементам симетрії цих кристалів і в інших (сусідніх)

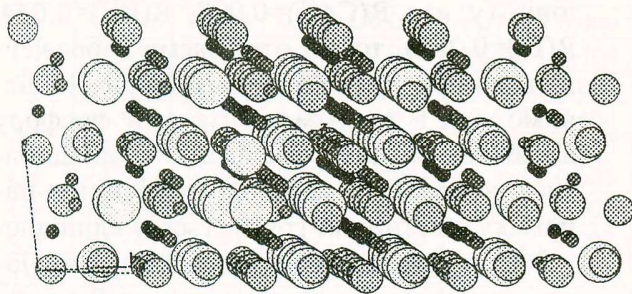


а)

таких комірках. На рис.4а,б представлений у двох ракурсах кластер I_{222} з тим, щоб краще уявити можливі місця вакансій. Крім того, для цього тут дещо зменшено відносний розмір іонів йоду (δ), а вихідні (“формульні”) три іони фосфору зображено різним кольором (дія елементів симетрії і трансляція розмножила ці атоми при побудові кристалічної ґратки: два з них попали між шарами Cd-I, створивши шар фосфорів, а один – в цей шар Cd-I, див.в).



б)



в)

Рис.4. Зображення фрагменту кристалу Cd_2P_3I при розгляді в трьох кристалографічних напрямках для випадку “кольорових” атомів фосфору. (Р – найменші кульки, І – найбільші.); в) – напрям зору приблизно по бісектрисі кута між осями a і b .

Методика пошуку місцеположення вакансії полягала в тому, що послідовно один із атомів Р вилучався із кристалічної ґратки кластера, а шляхом квантово-механічного розрахунку шукалася зміна електронної енергії в цьому процесі. На рис.5 представлені результати таких розрахунків, де в прямокутних декартових координатах в двох проекціях зображено положення атомів кластера в просторі, а числа біля атомів Р – вказують пониження енергії при його видаленні (створенні вакансії). Ми не мали можливості провести такі розрахунки для всіх атомів фосфору, але спостерігається така тенденція, що енергетично більш вигідним є утворення вакансії у міжшаровому просторі атомів

Cd-I (в іншій проекції це еліпсоподібні пустоти кілець Cd-I, див. рис.1 або рис.4). Видалення деяких з цих атомів в центрі кластера приводить до значного перерозподілу заряду на декількох сусідніх атомах Р.

Так як можливе утворення двох дефектів упаковки на одну елементарну комірку (на 24 атоми), то один кластер I_{222} із 8 комірок (192 атомів) повинен містити 16 таких вакансій. Розташування атомів фосфору і аналіз результатів попередніх розрахунків приводить до висновку, що є 8 можливих варіантів розподілу таких вакансій. Нами розраховано 3 таких варіанти. (Зарядовий стан атомів фосфору і йоду для кожного з них зведено в таблицю.)

Заряд іонів кадмію відрізняється порівняно слабо в усіх розрахованих типах кластерів і дорівнює приблизно +1,7. Заряд атомів йоду слабо коливається поблизу нуля, а при наявності вакансій його середнє значення навіть ще більше зсувається в позитивний бік.

Як слідує із розрахунків зарядів іонів P, якщо не враховувати заряди крайніх атомів фосфору (заряд їх спотворюється через наявність не скомпенсованих обрваних зв'язків), то наявність такої кількості вакансій дійсно приводить до значної флуктуації заряду на атомах P: від -

0,7e до -1,9e. Але і в цих випадках відсутні позитивно заряджені іони фосфору, які пропонуються в двоханіонній-двохкатионній моделі авторів [9,22]. Краще наші результати розрахунків відповідають моделі [5], в якій іонна формула сполук даного типу може бути представлена у виді $Cd_2^{2+}P_3^1T^{1-}$. Разом з тим, якщо це в деякій мірі справедливо для кристалів $Cd_2^{2+}P_3^1Br^{1-}$ і $Cd_2^{2+}P_3^1Cl^{1-}$, то не є вірним для Cd_2P_3I , де, згідно розрахунків, середній заряд атомів йоду трохи позитивний ($\approx +0,05e$).

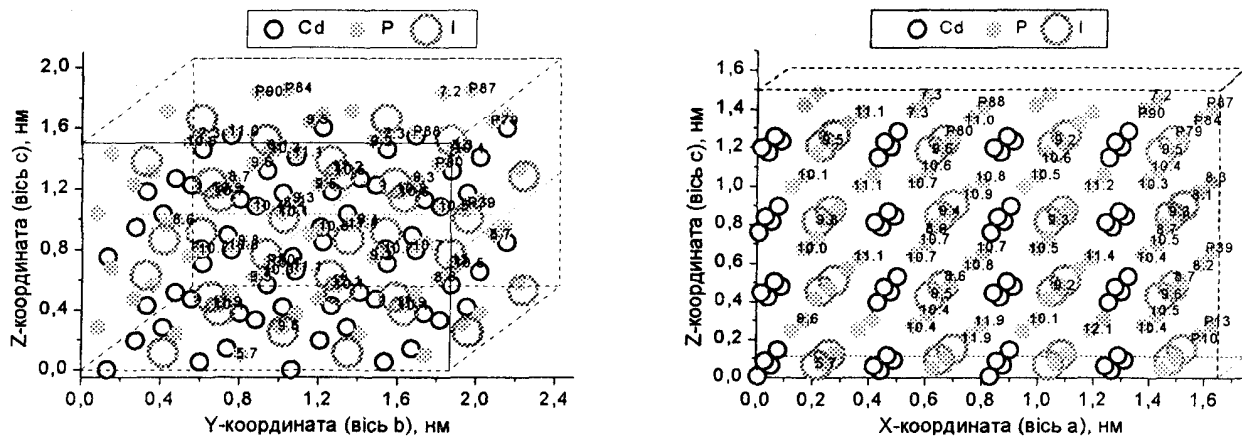


Рис.5. Вид кластера I₂₂₂ монокристалу Cd₂P₃I в прямокутних декартових координатах: біля атомів фосфору приведено значення енергії, на яку зменшується повна електронна енергія кластера при віддаленні цього атома фосфору (P) на нескінченність.

Висновки

1. Обчислено координати атомів в елементарній комірці, побудовано кластерні моделі цих кристалів, які містили від 24 до 192 атомів, та напівемпіричним методом Хюккеля розраховано спектр електронних рівнів цих кластерів і електронні заселеності атомів. Виявлено, що такі розрахунки як ідеальних, так і дефектних кластерів, не дають позитивну валентність атомів фосфору і не підтверджують двоханіонну-двохкатионну модель зарядового стану атомів фосфору в цих сполуках. Найбільше погоджується з

даними розрахунків іонна формула $Cd_2^{2+}P_3^1T^{1-}$ – тобто фосфор має ступінь окислення близький до -1. В випадку Cd_2P_3I атоми йоду отримують заряд в межах від -0,4 до +0,4 в залежності від оточення.

2. За даними розрахунків зроблено висновок, що валентна зона монокристалів $Cd_2P_3Cl(Br,I)$ утворюється в результаті перекриття *p*-орбіталей атомів фосфору, а зона провідності – в результаті перекриття *p*-орбіталей галогену з *sp*-гібридизованими орбіталями атомів фосфору і *s*-орбіталями кадмію.

1. Rebban A., Yazbeck I., Lande R. Studes structurales et optiques des phases du type Cd_2A_3X (A=As,P; X=Cl, Br, J) et de leur solution solid // Mater. Res. Bull. 1981. V.16. N5. P. 525-533.

2. Гам Н.С. Получение и свойства галогенофосфидов и арсенидов кадмия типа Cd_2V_3X // Всесоюз. конф. "Материалы для оптоэлектроники". Ужгород. 1980. С. 232.

3. Гам Н.С., Гасинец С.М., Козусенок А.В., Ковач Д.Ш., Попик Ю.В. Характер химического взаимодействия в системе $Cd_2P_2 - CdJ_2$ и оптические свойства кристаллов Cd_2P_3I // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т.26. №3. С. 480-483.
4. Олексюк И.Д., Кикинеши А.А., Черешня В.М., Гам Н.С. Электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов $Cd_2P_3Г$ ($Г=Cl, Br, J$) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т.16. №2. С. 351-353.
5. Donohue P.C. The synthesis and properties of Cd_2P_3Cl, Cd_2P_3Br and Cd_2P_3J // J. Solid State Chem. 1972. V.5. N5. P. 71-74.
6. Козусенок О.В., Попик Ю.В., Брудка В.П. і інші. Особливості частотно-температурних залежностей електропровідності в напівпровідникових сполуках Cd_2P_3I і Cd_2P_3Br // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика. 1997. №1. С. 68-72.
7. Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю., Туряница И.Д., Берча Д.М. Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства) / Под ред. Чепура Д.В. Львов: Вища школа. 1983. 184 с.
8. Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. М.: Мир. 1982. 419 с.
9. Чуйко Г.П., Демьянчук Л.С. Кристаллохимическое исследование различных зарядовых состояний (P_1 и P_2) ионов фосфора в полупроводниковых дифосфидах – ZnP_2 и CdP_2 . // Укр. хим. журнал. 1984. Т.50. №10. С. 1046-1049.
10. Кикинеши А.А., Черешня В.М., Гам Н.С., Семак Д.Г. Фотоэлектрические свойства монокристаллов $Cd_4As_2Vr_3(J_3)$. // Изв.вузов. Физика. 1984. №11. С. 110-112.
11. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $A^{IV}B^V$. М.: Наука. 1987. 200 с.
12. Ван Вазер. Фосфор и его соединения. М.: ИЛ. 1962. С. 175-192.
13. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия. 1976. 328 с.
14. Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю. Аноксидные материалы для электронной техники. Львов: Вища школа. 1989. 200 с.
15. Щембелов Г.А., Устынюк Ю.А., Мамаев В.М. и др. Квантово-химические методы расчета молекул. М.: Химия. 1980. 255 с.
16. Жоголев Д.А., Волков В.Б. Методы, алгоритмы и программы для квантово-химических расчетов молекул. Киев: Наукова думка. 1976. 212 с.
17. Зейф А.П. Применение полуэмпирических методов МО ЛКАО к расчету кластерных моделей полупроводников и диэлектриков / Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников. Новосибирск: Наука. 1975. С. 6-10.
18. Михайкин И.Л., Абронин И.А., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. Расчеты хемосорбции и элементарных актов каталитических реакций в рамках кластерной модели // Кинетика и катализ. 1977. Т.18. №6. С. 1580-1583.
19. Basch H., Viste A., Gray H. Molecular orbital theory for octahedral and tetrahedral metal complexes // J. Chem. Phys. 1966. V.44. N1. P. 10-19.
20. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия: Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций. М.: Химия. 1979. 295 с.
21. Жихарев В.Н., Бунча В.Н. Механизм адсорбции воды на поверхности тетрагонального титаната бария / Сложные полупроводники (получение, свойства, применение). Ужгород. 1981. С. 8-19.
22. Гам Н.С. Получение и исследование физико-химических свойств соединений, образующихся в тройных системах $Cd-P(As)-Gal$ // Автореф. дисс. Львовский госуниверситет им.И.Я.Франко. –Львов, 1979, -С.19.

QUANTUM-MECHANICAL CALCULATIONS OF ATOMS CHARGE STATE IN $\text{Cd}_2\text{P}_3\text{Cl}(\text{Br},\text{I})$ SINGLE CRYSTALS

V.N. ZHIKAREV, I.D. SEIJKOVSKIJ

Faculty of Physics, Uzhhorod National University, Voloshina str.54, Uzhhorod, 88000, Ukraine

The cluster models of the ideal and defect single crystals of the $\text{Cd}_2\text{P}_3\Gamma$ family ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) are constructed. Basing of the extended **Huckel** method a distribution of the electron population on the atoms, and changes of the charge state of the phosphorus atoms at replacement of the chalkogen in these compounds are theoretically studied. A possibility of formation of the phosphorus vacancies and their positions in the crystal lattice is considered from energy point of view. It was revealed that the calculations of the both ideal and defect crystals do not give a positive valence of the phosphorus atoms and do not confirm two-anion – two-cation model of the charge states in these compounds. The most consistent with the calculations is a formula $\text{Cd}_2^{2+}\text{P}_3^{1-}\Gamma^{1-}$.